

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-338379  
(43)Date of publication of application : 28.11.2003

---

(51)Int.Cl. H05B 33/22  
C09D 11/00  
H05B 33/10  
H05B 33/14

---

(21)Application number : 2002-146561

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 21.05.2002

(72)Inventor : IWANAGA HIRONORI  
KIHARA NAOKO  
SAKAI KIMITO  
NAITO KATSUYUKI  
NAKAI YUTAKA  
ENOMOTO SHINTARO  
YAMAMOTO KAZUE  
MORI YASUSHI

---

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR INK FOR ORGANIC EL POSITIVE HOLE INJECTION LAYER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for ink for an organic EL positive hole injection layer enabling the manufacture of an organic EL display element having excellent positive hole injection property and a long service life and having excellent application property by an ink jet method.

**SOLUTION:** This manufacturing method comprises a process in which an associated body of donor molecule containing polythiophen and its derivative and acceptor molecule containing polystyrene sulfonate and its derivative dialyzes dispersion liquid dispersed in water and a process in which high polymer composed of the same component as the acceptor molecule and having an average molecular weight of 50,000 or more and 1,000,000 or less is added to the dispersion liquid after dialysis at a concentration of 1 to 50 wt.%.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-338379

(P2003-338379A)

(43)公開日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/22  
C 09 D 11/00  
H 05 B 33/10  
33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/22  
C 09 D 11/00  
H 05 B 33/10  
33/14

テ-マコ-ト<sup>7</sup>(参考)

D 3 K 0 0 7  
4 J 0 3 9  
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2002-146561(P2002-146561)

(22)出願日

平成14年5月21日 (2002.5.21)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 岩永 寛規

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 木原 尚子

埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番地2 株式会社東芝深谷工場内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機EL正孔注入層用インクの製造方法

(57)【要約】

【課題】 正孔注入性に優れ、長寿命の有機EL表示素子を作製できるとともに、インクジェット方式での塗布性に優れた有機EL正孔注入層用インクの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、および、前記透析後の分散液に、前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子を、1~50重量%の濃度で添加する工程を具備することを特徴とする。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、および前記透析後の分散液に、前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子を、1重量%以上50重量%以下の濃度で添加する工程を具備することを特徴とする有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

【請求項2】 ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、

前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子が1重量%以上50重量%以下の濃度で水中に分散した高分子分散液を透析する工程、および前記透析後の分散液に、前記透析後の前記高分子分散液を添加する工程を具備することを特徴とする有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

【請求項3】 前記高分子が添加された前記分散液を透析する工程をさらに具備する請求項1または2に記載の有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

【請求項4】 前記ドナー性分子と前記アクセプタ性分子との前記会合体、および前記高分子を含む固形分の重量比を、0.4wt%以上2.8wt%未満にすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

【請求項5】 前記ドナー性分子と前記アクセプタ性分子との前記会合体、および前記高分子を含む全分子の粒径分布の極大値を0.15μm以下とし、分子中、粒径が0.5μmより大きい分子の体積分率を5%以下とすることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機EL正孔注入層用インクの製造方法にかかる、特に、正孔注入性に優れ、長寿命の有機EL表示素子を作製できるとともに、インクジェット方式での塗布性に優れた有機EL正孔注入層用インクの製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 最近、有機物の多層膜を用いたエレクトロルミネセンス(EL)素子が注目されている(例えば、特開昭63-264692号、特開昭63-295695号、特開平1-243393号、特開平1-245087号)。有機EL素子には大きく分けて、低分子を真空蒸着して作製する方法と、ポリマー溶液を塗布して作製する方法の二つがある。ポリマー溶液を塗布する方法は大面積化が容易であり、特にインクジェットプロセスにより高精細、大画面のフルカラーディスプレイを

製造するのに適している。

【0003】 ポリマー有機EL素子においては、印加電圧を低くするために正孔注入層が設けられる。この正孔注入層は、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が分散したインクを塗布して形成されている。しかしながら、インクの表面張力は70dyn/cmと大きいため、インクジェット成膜などの成膜プロセスでは、塗れ性よく塗布することが困難である。また、粘性を高めるためにインクの会合体の重量比を高めると、塗布後の膜厚が正孔注入層の増加して、有機EL素子の印加電圧が高くなるという問題があった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、正孔注入性に優れ、輝度ムラがなく長寿命の有機EL素子を作製できるとともに、インクジェット方式での塗布性に優れた有機EL正孔注入層用インクの製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の一態様に係る有機EL正孔注入層用インクの製造方法は、ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、および前記透析後の分散液に、前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子を、1重量%以上50重量%以下の濃度で添加する工程を具備することを特徴とする。

【0006】 本発明の他の態様にかかる有機EL正孔注入層用インクの製造方法は、ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子が1重量%以上50重量%以下の濃度で水中に分散した高分子分散液を透析する工程、および前記透析後の分散液に、前記透析後の前記高分子分散液を添加する工程を具備することを特徴とする。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。本発明の実施形態に係る方法により製造された有機EL正孔注入層用インクは、例えば、図1に示す有機EL表示装置の正孔注入層を作製するのに用いることができる。

【0008】 図1において、ガラスなどの絶縁性を有する透明基板1上に絶縁性材料からなる隔壁4が形成されている。隔壁4で分離された各セルは、3種の発光色(R、G、B)のうちいずれかの発光色を示す画素(有機EL素子)で形成されている。すなわち、基板1表面にITOなどの透明電極(例えはアノード)3、正孔輸送層5、6、7、ポリマー発光層8、9または10、バ

ツファ層11、カソード(対向電極)12、銀電極13が順次形成された3つの有機EL素子が隔壁4によって分離・形成されている。ポリマー発光層8は発光中心の色素分子として赤(R)の発光を示す材料が、ポリマー発光層9は発光中心の色素分子として緑(G)の発光を示す材料が、ポリマー発光層10は発光中心の色素分子として青(B)の発光を示す材料が使用されている。これらの有機EL素子は、基板1上に形成されたトランジスタ2とそれぞれ接続されており、さらに最上層には封止膜14が形成されている。

【0009】トランジスタ2によって、適宜いずれかの有機EL素子の透明電極一対向電極間に電圧を印加することで、ポリマー発光層8、9または10から所望の色を発光させる。即ち、透明電極3から供給された正孔は正孔輸送層5、6、7を通してポリマー発光層8、9または10へ、カソード12から供給された電子はバッファ層11を通してポリマー発光層8、9または10へ達する。その結果、ポリマー発光層中で正孔と電子が再結合することで発光が生じ、透明基板1側からこの所望の色を観測することが可能になる。このような画素を2次元的に配列することで、図1に示した有機EL表示装置を作製することができる。

【0010】本発明の実施形態においては、有機EL正孔注入層用インクを製造するために、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が分散した分散液が使用される。ドナー性分子はポリチオフェンおよびその誘導体であることが好ましく、アクセプタ性分子はポリスチレンスルホン酸およびその誘導体であることが好ましい。具体的には、ドナー性分子としてはポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子が好ましい。さらにドナー性分子としては、可視域での光吸収が少ない、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)がより好ましい。アクセプタ性分子としては、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸などの酸性高分子が好ましく用いられる。

【0011】本発明の実施形態によれば、有機EL正孔注入層用インクは、ポリチオフェンおよびその誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸およびその誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が水中に分散した分散液を透析する工程、および前記透析後の分散液に、前記アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子を、1体積%以上50体積%以下の濃度で添加する工程を具備する方法より製造される。

【0012】前述のドナー性分子およびアクセプタ性分子が分散される水は、純水、イオン交換水、または蒸留水とすることができる。さらに、メタノール、エタノール、およびイソプロピルアルコールから選択される少なくとも1種のアルコールが含有されてもよい。アルコールが含有されることによって、低温での熱処理が可能と

なり、水の含有量を低減できる点からも好ましい。ただし、アルコールの含有量の上限は、全溶媒中の50wt%程度とすることが望まれる。50wt%を超えると、PEDOT・PSSインクの分散性が低下するおそれがある。

【0013】上述した会合体が分散した分散液は、分画分子量が8,000~25,000の透析膜を用いて透析することができる。例えば、*Invitrogen Life Technologies*社製(15961-022)を用いて、長期間(2週間程度)大量のイオン交換水を用いて透析操作を行なうことによって、透過しない成分量を測定することができる。8,000~25,000の透析膜を透過できる小さな固形成分、特に微小な会合体は、凝集の引き金になる。これら小さな固形成分は不安定であるため、集まって凝集しようとする。そのとき、小さな固形成分が糊の働きをして大きな会合体同士を融着させると考えられる。また、無機イオン成分が存在すると凝集が促進されることがある。

【0014】透析を行なって、小さな固形成分や無機イオン成分を除去することにより、凝集しにくいインクを得ることができる。

【0015】分散液中の小さな固形成分や無機イオン成分は、限外ろ過工程、イオン交換工程、あるいは遠心分離工程により除去することもできる。これらの工程は、任意の2つ以上を組み合せて用いてもよく、他の精製工程と組み合せて行なうこともできる。

【0016】透析後の分散液には、アクセプタ性分子と同一成分からなり、平均分子量50000以上100万以下の高分子が添加される。アクセプタ性分子は、界面活性能を有しており、分散液の粘性を高めることができる。したがって、適度の添加により分散液の表面張力を低下させて、塗れ性を向上させることができる。

【0017】ここで添加される高分子の平均分子量が50000未満の場合には、ガラス転移温度が低いため、素子を駆動中にジュール熱が発生した際にガラス転移温度を越えるものが生じる。素子を使用しない際には冷却されるため、部分的に結晶化が起こり劣化する。分散液の粘性を高める効果は、平均分子量が大きいほど大きくなるものの、分子量が100万を越えると、水に対する分散安定性が低下して沈殿し、形成される正孔注入層の表面平坦性が損なわれる。

【0018】ここで添加される平均分子量50000以上100万以下の高分子もまた、上述したような手法により予め透析しておくことが好ましい。

【0019】また、高分子の添加量が1重量%未満の場合には、表面張力を十分に低下させる効果を得ることができない。添加量が増加するにしたがって粘性が増加するので、インクジェットに適した粘度とすることができる。ただし、過剰に添加されると起泡性が高まって安定した塗布が不可能となるので、上限は50重量%に制限

される。高分子を添加後のインクは、表面張力は20～65 dyn/cmの範囲内とすることが好ましく、粘性は7～20 mPa·sの範囲内とすることが好ましい。

【0020】このように、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体分散液を透析した後、アクセプタ性高分子を分散液中にさらに添加することによって、表面張力、粘性などを微調整することが可能となる。その結果、所望の塗布性能を実現することができる。正孔注入層に本来含まれているアクセプタ性分子と同組成の高分子をさらに添加するだけなので、正孔注入性能あるいはEL表示装置の寿命へ悪影響が及ぼされることはない。

【0021】高分子を添加して得られた有機EL正孔注入層用インクは、さらに透析を行なってもよい。この場合には、微小な会合体や低分子量のドナー性分子またはアクセプタ性分子が除去されるので、溶液状態の分散安定性や、形成される正孔注入層の表面平坦性がさらに高められる。限外ろ過工程、イオン交換工程、あるいは遠心分離工程により、前述の微小な成分を除去することもできる。操作性、および大量生産性を考慮すると、これらのなかでは透析もしくは限外ろ過が好ましい。この場合、透析膜もしくは限外濾過膜の分画分子量は1200以上が好ましいが、分画分子量が3000程度であつ

ても比較的短期間にインクが使用される場合であれば効果はある。

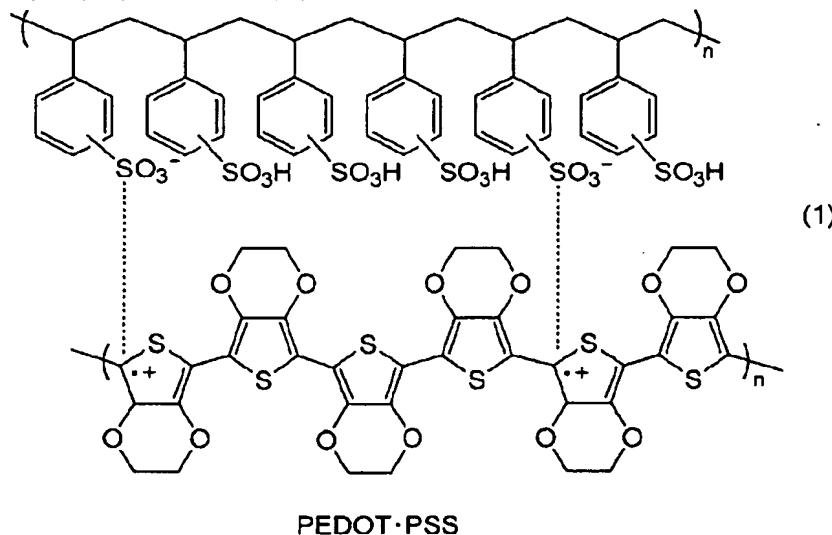
【0022】本発明の実施形態の方法により製造された有機EL正孔注入層用インクにおいては、ドナー性分子とアクセプタ性分子との会合体、および高分子を含む固形分の重量比が、0.4wt%以上2.8wt%未満であることが好ましい。図2を参照して、これについて説明する。

【0023】図2は、有機EL正孔注入層用インクの固形分重量と光散乱強度との関係を説明するグラフ図である。

【0024】有機EL正孔注入層用インクとしては、下記化学式(1)に示すPEDOT·PSS化合物の溶液(原液2.8wt%)を用いた。このインクを透析し、透析後の固形分の重量(wt%)と、粒度分布計で測定した光散乱強度の相関を検討した。また、同一の透析前の原液を純水にて透析したものと同一濃度に希釈した。なお、固形分重量比は、一定重量の有機EL正孔注入層用インクを秤量し、これを乾固させて秤量することによって得た。

【0025】

【化1】



【0026】光散乱強度が大きい有機EL正孔注入層用インクは、水中でポリマー成分が凝集し、この凝集が薄膜とした時の表面平坦性、特性に悪影響を及ぼすことが確認されている。

【0027】図2中、曲線aは透析後の有機EL正孔注入層用インクについての結果であり、曲線bは原液を希釈した有機EL正孔注入層用インクについての結果を表わしている。また、直線cは、成膜性、寿命が良好である光散乱の限界値を示す。透析後の有機EL正孔注入層用インクの光散乱強度は、曲線aに示されるように、原液(2.8wt%)の状態から固形分濃度が小さくなるにしたがって減少する。一方、原液を純水で希釈した有

機EL正孔注入層用インクは、曲線bに示されるように濃度が小さくなるにしたがって光散乱強度が急激に増加する。さらに低濃度になると光散乱強度は徐々に減少するが、2.8wt%未満0.4wt%以上の範囲では、透析した有機EL正孔注入層用インク(曲線a)より光散乱強度が大きい。

【0028】固形分重量比が0.4wt%未満の場合には、粘性が小さすぎるためインクジェットで吐出することが困難となり、また形成される膜に欠損ができるおそれがある。

【0029】光散乱強度と成膜した時の表面平坦性、薄膜物性の基準値は、この両者の中間に位置し、純水で希

釀した有機EL正孔注入層用インクは光散乱強度が基準値より大きい。

【0030】また、本発明の実施形態の方法により製造された有機EL正孔注入層用インクは、粒径が小さい程分散性が良好となる。したがって、こうしたインクを用いて成膜された正孔注入層は、表面平坦性、膜質の均一性、および物性の均一性に優れる。本発明者らは、有機EL正孔注入層用インクの粒度分布と成膜後の有機EL素子の寿命とを対比させた結果、次のような知見を得た。すなわち、粒度分布の極大値が0.15μm以下であり、かつ分子中、粒径が0.5μmより大きい分子の体積分率が5%以下であるという条件を満たす場合に、素子は長寿命となる。この領域より粒径が大きくなると、成膜後の正孔注入層表面に凹凸が生じて良好に発光しなくなり、また正孔注入層としての役割が低下して、輝度が劣化するなどの不具合が発生する。粒度分布の極大値が0.1μm以下であり、かつ粒度分布全体が0.3μm以内に収まる条件を満たすことがより望ましい。さらに望ましくは、粒度分布の極大値が0.01μm以下であり、かつ粒度分布全体が0.1μm以内に収まる条件を満たすことが理想的である。

【0031】さらに、本発明の実施形態に係る方法により製造された有機EL正孔注入層用インクにおいては、分画分子量が12000の透析膜を透過しない成分は50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。しかしながら、分画分子量が12000の透析膜を透過する成分の内、アクセプタ性分子は有機ELポリマーと相互作用して正孔注入障壁を下げる作用を有し、その相互作用は低分子量のものの方が大きい。したがって、分画分子量が12000の透析膜を透過しない成分は、95%以下であることが望まれる。

【0032】以上説明したように、本発明の実施形態にかかる方法により製造された有機EL正孔注入層用インクは、平均分子量50000以上100万以下のアクセプタ性分子を所定量含有しているので、インクジェット方式での塗布に最適な粘性・表面張力を有している。こうした有機EL正孔注入層用インクを用いることによつ

表 1

インク	平均分子量	添加量 (vol%)	起泡抑制	塗れ性	粘性
A1	50,000	5	△	○	△
B1	75,000	5	○	△	△
C1	75,000	10	△	○	○
D1	200,000	3	○	△	△
E1	200,000	5	○	○	○
F1	200,000	10	○	○	○
G1	200,000	30	○	○	○
H1	200,000	50	△	○	○

○：良好、△：やや良好

【0040】インクA1～H1のいずれも、インク中の

て、インクジェット方式により、高精度に塗布して、良好な特性を有する正孔注入層を作製することができる。

【0033】図1に示した有機EL表示装置において、正孔注入層の厚さは2～100nmが好ましく、10～50nmがより好ましい。正孔注入層の厚さが2nmより薄いと均一な膜が得られず、また100nmより厚いと可視光に吸収が生じるとともに駆動電圧が若干高くなる。

【0034】また、ポリマー発光層の厚さは約10nm～200nmが望ましい。ポリマー発光層の厚さが200nmよりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、また注入された電子または正孔が失活して電子一正孔の再結合確率が低下し、ポリマー発光層の発光効率が低下するおそれがある。10nmよりも薄いと、均一な製膜が困難となり、素子ごとの発光性にばらつきが生じるおそれがある。

【0035】アノードまたはカソードには導電性材料が使用されるが、発光面側に配置される電極はITOなどの透明電極が使用される。有機EL素子が形成される基板は特に限定されないが、基板側を発光面として使用する場合、ガラスなどの透明性基板が使用される。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

#### 【0037】実施例1

図3に示すように、単色の有機EL素子で各画素（1画素のサイズは100μm四方）を形成し、2.5インチ四方の有機EL表示装置を作製した例について説明する。

【0038】まず、下記表1に示す処方にしたがって、正孔注入層用インクに平均分子量50000以上のアクセプタ性分子を添加して、本実施例の方法により有機EL正孔注入層用インク（A1～H1）を調製した。正孔注入層を形成するために用いるインクとしては、前記化学式（1）で示されるPEDOT・PSS化合物を含むインク原料（バイエル社製、PEDOTインクCH8000）を用いた。

#### 【0039】

#### 【表1】

固形成分における分画分子量が12000の透析膜を透

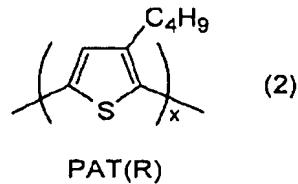
過しない成分が50%以上であった。

【0041】上記の各正孔注入層用インクを用い、以下のようにして表示装置を作製した。ガラス基板1上に常法によりTFT2を形成し、アノード3として透明性導電材料であるITO(インジウム-チニオキサイド)を膜厚50nmで製膜した。また、フォトレジストプロセスにより隔壁4を格子状に形成した。次に、インク(A1~H1)のいずれかを用い、インクジェット方式によって膜厚約20nmの正孔注入層5を製膜した。

【0042】ポリマー発光層8の材料として化学式(2)で示される赤色発光のポリ(3-アルキルチオフェン)(poly[3-alkylthiophene]:PAT)を用い、インクジェット方式によってポリマー発光層8を製膜した。

【0043】

【化2】



【0044】バッファ層11として厚さ約3nmのLiFをスパッタリングにより形成した。その上に、カソード12として厚さ約100nmのCa(カルシウム)を形成し、さらにその上に厚さ約300nmの銀電極13を形成した。最表面に封止膜14を形成して各画素を封止した。

【0045】以上のようにして作製された有機EL表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で駆動させた結果、1万時間以上の半減寿命を有することが確認された。

【0046】比較例1

下記表2に示す有機EL正孔注入層用インクI1~K1を用いて正孔注入層を作製した以外は、前述の実施例1と同様の手法により有機EL表示装置を製造した。なお、表2に示したインクJ1、K1は、インクジェット方式での塗布が可能な粘性・表面張力に調製した。

【0047】

【表2】

表 2

インク	添加物質	結果
I1	添加なし	吐出不安定・濡れ性低下
J1	PEG添加	寿命1000時間に低下
K1	サーフィノール104添加	寿命500時間に低下

【0048】その結果、インクジェット塗布において、インクI1は基板表面でのインクの濡れ性が不十分で、ノズルからの吐出も安定しなかった。また、インクJ1はPEG(ポリエチレングリコール)を添加して粘性を高めたものである。吐出安定性は高まったものの、正孔

注入性能の低下に起因する寿命の低下が確認された。さらに、インクK1は、基板上での濡れ性を改善するためにサーフィノール104(エアープロダクツアンドケミカルズ社製)を添加したものである。基板上で均一にインクが広がり、また吐出安定性も高められたが、インクJ1の場合と同様に正孔注入性能の低下に起因する寿命の低下が見られた。

【0049】実施例2

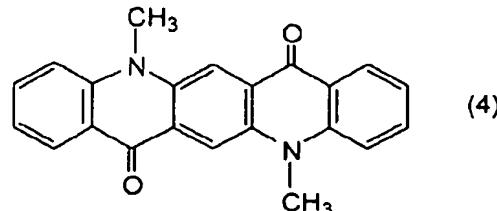
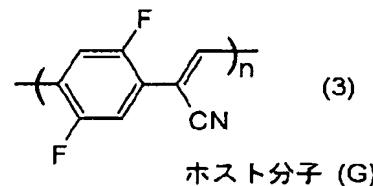
本実施例では以下のようにして、図1に示す3色の有機EL表示装置を作製した。ガラス基板1上に常法によりTFT2を形成し、アノード3として透明性導電材料であるITO(インジウム-チニオキサイド)を膜厚50nmで製膜した。また、フォトレジストプロセスにより隔壁4を格子状に形成した。次に、正孔注入層5、6、7には表1のインクE1を用い、それぞれインクジェット方式により20nmの膜厚に製膜した。いずれも吐出は安定しており、基板付着後のインクの広がりも良好であった。

【0050】ポリマー発光層8の材料として実施例1と同様に化学式(2)で示される赤色に発光するポリ(3-アルキルチオフェン)(poly[3-alkylthiophene]:PAT)を用い、インクジェット方式によってポリマー発光層8を製膜した。

【0051】ポリマー発光層9の材料としてホスト分子である化学式(3)で示される化合物中に、発光中心の色素分子である化学式(4)で示される化合物を0.5wt%のドーピングしたものを用い、インクジェット方式によって緑色発光のポリマー発光層9を製膜した。

【0052】

【化3】

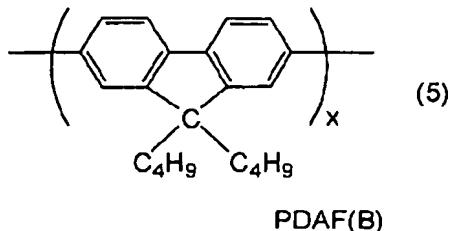


【0053】ポリマー発光層10の材料として化学式(5)で示される青色に発光するポリ(9,9'-ジアルキルフルオレン)(poly[9,9'-di alkylfluorene])を用い、インクジェット方式によって青色発光のポリマー発光層10を製膜した。

*ylifluorene*] : PDAF) を用い、インクジェット方式によって青色発光のポリマー発光層10を製膜した。

#### 【0054】

##### 【化4】



【0055】バッファ層11として厚さ約3nmのLiFをスパッタリングにより形成した。その上に、カソード12として厚さ約100nmのCa(カルシウム)を形成し、さらにその上に厚さ約300nmの銀電極13を形成した。最表面に封止膜14を形成して各画素を封止した。

【0056】この有機EL表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で駆動させた結果、輝度半減寿命は12000h時間であった。また、インクジェット塗布に起因すると思われる表示ムラはみられず、良好なインクジェット成膜が実現された。

#### 【0057】実施例3

前述の表1に示したインク(A1)に対し、下記表3に示す処理を行なって、インクA2～F2を得た。さらに、前記化学式(1)で表わされるPEDOT・PSS化合物のみを用いて、固形分重量2.8wt%の原液インクを調製し、これを用いてG2～I2のインクを調製した。

#### 【0058】

##### 【表3】

表 3

インク	方法	固形分重量 (wt%)
A2	分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析	1.55
B2	分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析	0.85
C2	分画分子量12000の限外濾過膜を用いて限外濾過した後希釈	0.75
D2	分画分子量20000の透析膜を用いて5日間透析	0.80
E2	分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析	0.65
F2	遠心分離(回転数5000rpm)で上澄み液を除去した後、希釈	0.75
G2	原液	2.8
H2	原液を純水希釈後、3日静置	0.8
I2	分画分子量20000の透析膜を用いて20日間透析	0.09

【0059】得られたインクの保存安定性を見るため、50°Cで1週間放置し、光散乱により、より大きな凝集

体ができるかどうか見た。その結果、A2～F2のインクではより大きな凝集体は観測されず、安定であることが確認された。一方、G2、H2のインクでは、より大きな凝集体が観測され不安定であることが確認された。

【0060】上記の各正孔注入層用インクを用い、前述の実施例1と同様の手法により表示装置を作製した。

【0061】なお、インクA2～F2の用いた場合、インクジェット方式により正孔注入層を成膜する途中でインクジェットにつまりが生じることはなかった。一方、インクG2～I2を用いた場合、インクジェット方式による正孔注入層の成膜後半においてはノズル内につまりが生じたらしく、所定量を突出させるのにより高電圧が必要となった。

【0062】以上のようにして作製された有機EL表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流ソースにより駆動させた時の初期輝度、輝度半減寿命を下記表4に示す。インクA2～F2を用いて正孔注入層を形成したA2～F2の有機EL表示装置は、いずれも1万時間以上の半減寿命を有することがわかった。一方、インクG2～I2を用いて正孔注入層を形成したG2～I2の有機EL表示装置は、輝度半減寿命は5000時間にも達せず、短寿命であることがわかった。

#### 【0063】

##### 【表4】

表 4

インク	初期輝度 [Cd/m <sup>2</sup> ]	輝度半減寿命 [h]
A2	600	15000
B2	570	13000
C2	620	11000
D2	560	22000
E2	630	10000
F2	600	11000
G2	620	1000
H2	600	3000
I2	500	2000

【0064】H2のインクは、透析操作を行なったインクD2と同一の濃度である。透析を行なったインクD2が表4の中で寿命の最高値を達成したのに対し、インクH2の寿命は3000時間に留まっている。また、透析操作を行なったが固形分濃度が特に小さいインクI2は初期輝度が小さく、短寿命であった。これは膜が薄すぎるため、欠損部が発生したことによると考えられる。

#### 【0065】実施例4

正孔注入層5、6には表3に示したインクB2を用い、正孔注入層7にはインクD2を用いた以外は、前述の実施例2と同様の手法により、図1に示す3色の有機EL表示装置を作製した。

【0066】この有機EL表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で駆動させた結果、輝度半減寿命は12000h時間であった。

#### 【0067】

**【発明の効果】**以上詳述したように本発明によれば、正孔注入性に優れ、輝度ムラがなく長寿命の有機EL表示素子を作製できるとともに、インクジェット方式での塗布性に優れた有機EL正孔注入層用インクの製造方法を提供できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**本発明の一実施形態にかかる方法により製造された有機EL正孔注入層用インクを用いた有機EL表示装置を示す断面図。

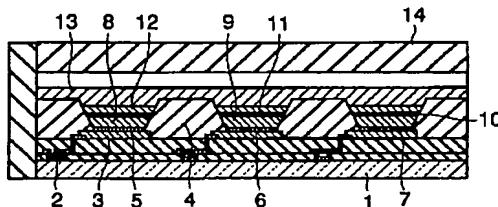
**【図2】**有機EL正孔注入層用インクの固形分重量と光散乱強度との関係を説明するグラフ図。

**【図3】**本発明の実施例1における有機EL表示素子を示す断面図。

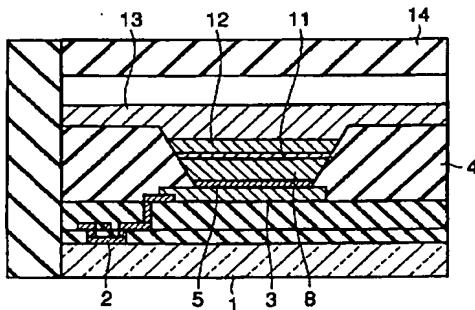
**【符号の説明】**

- 1 ……基板
- 2 ……トランジスタ
- 3 ……透明電極
- 4 ……隔壁
- 5 ……正孔注入層
- 6 ……正孔注入層
- 7 ……正孔注入層
- 8 ……ポリマー発光層 (R)
- 9 ……ポリマー発光層 (G)
- 10 ……ポリマー発光層 (B)
- 11 ……バッファ層
- 12 ……対向電極
- 13 ……銀電極
- 14 ……封止膜

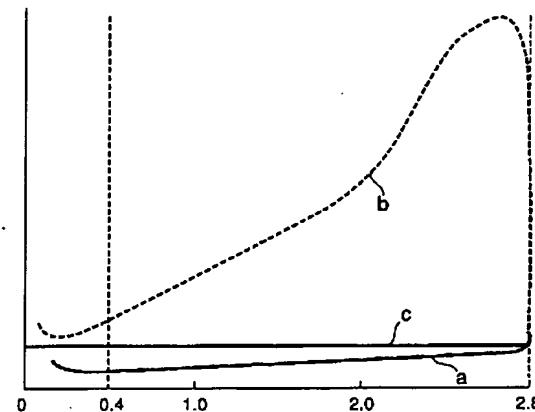
**【図1】**



**【図3】**



**【図2】**




---

**フロントページの続き**

(72) 発明者 酒井 公人

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中井 豊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 榎本 信太郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 山本 和重

埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番地2 株式会社東芝深谷工場内

(72) 発明者 森 寧

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB18 DB03 EB00  
FA01  
4J039 AD03 AD09 BC07 BC54 BE12  
CA03 CA06 EA46 GA34